

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 19 NOV 2003

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 2001DE453	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP02/14365	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 17.12.2002	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 22.12.2001
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK A01N25/04		
Anmelder CLARIANT GMBH et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 7 Blätter.
- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:
 - I ☒ Grundlage des Bescheids
 - II ☐ Priorität
 - III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
 - IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
 - V ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
 - VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
 - VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
 - VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 14.07.2003	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 18.11.2003
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Fax: 523656 eprmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Donovan-Beermann, T Tel. +49 89 2399-8213 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):

Beschreibung, Seiten

1-18 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-23 eingegangen am 03.11.2003 mit Schreiben vom 29.10.2003

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP02/14365

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung
- | | |
|--------------------------------|---------------------|
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-23 |
| | Nein: Ansprüche |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche 1-23 |
| | Nein: Ansprüche |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-23 |
| | Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

Ad Teil V:

Die vorliegende Anmeldung betrifft wässrige Pflanzenschutzformulierungen in Form von Suspensionen, enthaltend bestimmte Polymere gemäß Anspruch 1, die hydrophile AMPS Monomere (A) und hydrophobe Monomere (B), optional auch olefinisch ungesättigten Monomere (C) enthalten; auch die Verwendung solche Polymere zur Erhöhung der Suspensibilität von Pflanzenschutzformulierungen, die in Form von Suspensionen vorliegen.

Die geänderten Ansprüche, wie eingereicht, erfüllen die Erfordernisse des Artikels 34(2)(b) PCT.

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

- D1: WO 99 66004 A (LUBRIZOL CORP) 23. Dezember 1999 (1999-12-23)
- D2: WO 01 60877 A (CLARIANT GMBH) 23. August 2001 (2001-08-23)
- D3: US-A-4 808 215 (GILL JASBIR S ET AL) 28. Februar 1989 (1989-02-28)
- D4: US-A-5 538 723 (MCCARTHY KEVIN J ET AL) 23. Juli 1996 (1996-07-23)

D1 offenbart wässrige, Polymer-enhaltende Suspensionen, die in Agrochemische Zusammensetzungen gebrauch finden. Die Polymere sind aus hydrophobe Monomere (A) und hydrophile Monomere (B), optional auch mit Monomere (C), hergestellt (siehe Seite 5, Zeile 7-Seite 7, Zeile 3; Ansprüche 1-3 und 25-27). Hydrophile Monomere sind z.B. Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (siehe Seite 9, Zeilen 19-21). Hydrophobe Monomere sind z.B. Acrylat- oder Methacrylatester (siehe Seite 11, Zeilen 10-16).

Die Monomere (B) der vorliegende Anmeldung unterscheiden sich jetzt daher von den hydrophoben Monomere A(II) die in D1 beschrieben sind, indem sie mindestens einen Alkyleneoxidgrupe enthalten.

Es gibt im Stand der Technik keinerlei Motivation, die Polymere des D1 zu ändern, dass man zu den Polymeren der vorliegende Anmeldung kommen würde.

Demgemäß ist der Gegenstand der Ansprüche 1-23 neu und erfinderisch gegenüber

dem Stand der Technik (Art.33(2) und (3) PCT).

D2 offenbart Copolymere aus Monomere der Typen (A) und (C), die als "drift control agents" für Pflanzenschutzmittel geeignet sind.

D4 offenbart Polymere aus AMPS und Vinyl-Monomere, die zur Unterdrückung der Viscosität bestimmte Mittel benutzt werden.

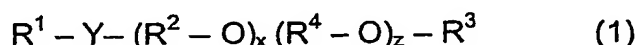
Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in dem Dokument D1 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch dieses Dokument angegeben.

Patentansprüche:

1. Wässrige Pflanzenschutzformulierung in Form einer Suspension, enthaltend mindestens ein Polymer, herstellbar durch radikalische

5 Copolymerisation von

- A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder deren Salzen;
 B) einem oder mehreren Makromonomeren gemäß Formel (1)



10

worin

R^1 für einen Vinyl-, Allyl-, Acryl-, Methacryl-, Senecioyl- oder Crotonylrest;

R^2 und R^4 unabhängig voneinander für (C_2-C_4) -Alkylen,

15

x und z unabhängig voneinander für eine ganze Zahl zwischen 0 und 500, mit $x+z$ größer oder gleich 1;

Y für O, S, PH oder NH, bevorzugt O; und

R^3 für Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten linearen oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen (C_1-C_{100}) -Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt (C_1-C_{30}) -Kohlenwasserstoffrest, steht,

20

und

- C) optional einem oder mehreren weiteren mindestens einfach oder mehrfach olefinisch ungesättigten Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel-, Phosphor-, Chlor- und/oder fluorhaltigen Comonomeren.

25

2. Pflanzenschutzformulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim Comonomeren A) um die Natrium- und/oder Ammoniumsalze der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) handelt.

30

3. Pflanzenschutzformulierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass

R^1 für einen Acryl- oder Methacryl-Rest;

R^2 und R^4 unabhängig voneinander für C_2 -Alkylen oder C_3 -Alkylen;
 x und z unabhängig voneinander für eine ganze Zahl zwischen 0 und 50, mit
 $x + z$ größer oder gleich 1;

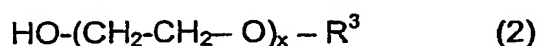
R^3 für einen aliphatischen (C_4 - C_{22})-Alkyl- oder Alkenylrest, bevorzugt
 5 (C_{10} - C_{22})-Alkyl- oder Alkenylrest;
 einen Phenylrest;
 einen (C_1 - C_{22})-Alkylphenylrest, bevorzugt (sec-Butyl)- oder (n-Butyl)-
 Alkylphenylrest;
 einen Poly((C_1 - C_{22})alkyl)phenylrest, bevorzugt Tris(sec-
 10 butyl)phenylrest und Tris(n-Butyl)phenylrest; oder einen
 Polystyrylphenylrest, bevorzugt Tristyrylphenylrest, stehen.

4. Pflanzenschutzformulierung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
 dass es sich beim Rest R^3 um einen 2,4,6-Tris(sec-butyl)-phenylrest oder
 15 2,4,6-Tris(1-phenylethyl)-phenylrest handelt.

5. Pflanzenschutzformulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 dass die Polymere herstellbar sind durch radikalische Copolymerisation von

A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS), dem Natriumsalz der
 20 Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder dem
 Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure, bevorzugt dem
 Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS);

B) einem oder mehreren Makromonomeren, ausgewählt aus der Gruppe der
 Ester gebildet aus Methacryl- oder Acrylsäure, bevorzugt Methacrylsäure,
 25 und Verbindungen der Formel (2)



worin x eine Zahl zwischen 1 und 50, besonders bevorzugt 5 und 30, und
 30 R^3 einen (C_{10} - C_{22})-Alkylrest darstellen; und

C) optional einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus der Gruppe
 Acrylamid, Vinylformamid, N-Vinylmethylacetamid,

Natriummethallylsulfonat, Hydroxyethylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Methacrylamid, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, Vinylphosphonsäure, Styrol, Styrolsulfonsäure (Na-Salz), t-Butylacrylat und Methylmethacrylat.

5

6. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Makromonomeren B) um Ester gebildet aus Acryl- oder Methacrylsäure und Alkylethoxylaten ausgewählt aus der Gruppe der (C₁₀-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 8 EO-Einheiten;

10 C₁₁-Oxoalkoholpolyglykoether mit 8 EO-Einheiten, (C₁₂-C₁₄)-Fettalkoholpolyglykoether mit 7 EO-Einheiten, (C₁₂-C₁₄)-Fettalkoholpolyglykoether mit 11 EO-Einheiten, (C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 8 EO-Einheiten, (C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 15 EO-Einheiten, (C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 11 EO-Einheiten, (C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 20 EO-Einheiten, (C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 25 EO-Einheiten, (C₁₈-C₂₂)-Fettalkoholpolyglykoether mit 25 EO-Einheiten, iso-(C₁₆-C₁₈)-Fettalkoholpolyglykoether mit 25 EO-Einheiten und/oder C₂₂-Fettalkoholpolyglykoether mit 25 EO-Einheiten handelt.

20

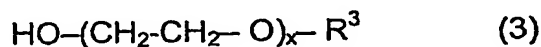
7. Pflanzenschutzformulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere herstellbar sind durch radikalische Copolymerisation von

A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS), dem Natriumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder dem

25 Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure, bevorzugt dem Ammoniumsalz der Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS);

B) einem oder mehreren Makromonomeren, ausgewählt aus der Gruppe der Ester gebildet aus Methacryl- oder Acrylsäure, bevorzugt Methacrylsäure, und Verbindungen der Formel (3)

30



worin

x eine Zahl zwischen 1 und 50, besonders bevorzugt 5 und 30, und R^3 einen Poly((C₁-C₂₂)alkyl)-phenylrest, bevorzugt Tris(sec-butyl)-phenylrest oder Tris(n-butyl)-phenylrest, besonders bevorzugt 2,4,6-Tris(sec-butyl)-phenylrest, einen Tris(styryl)-phenylrest, bevorzugt 2,4,6-Tris(1-phenylethyl)-phenylrest, darstellt; und

- 5 C) optional einem oder mehreren Comonomeren ausgewählt aus der Gruppe Acrylamid, Vinylformamid, N-Vinylmethylacetamid, Natriummethallylsulfonat, Hydroxyethylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Methacrylamid, Vinylacetat, 10 N-Vinylpyrrolidon, Vinylphosphonsäure, Styrol, Styrolsulfonsäure (Na-Salz), t-Butylacrylat und Methylmethacrylat.

8. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Makromonomeren B) in den 15 Polymeren 50,1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 94 Gew.-%, beträgt.

9. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Makromonomeren B) in den 20 Polymeren 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 6 bis 20 Gew.-%, beträgt.

10. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polymere 25 1000 bis 20 000 000 g/mol, bevorzugt 20 000 bis 5 000 000 g/mol, insbesondere bevorzugt 50 000 bis 1 500 000 g/mol, beträgt.

11. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere vernetzt sind.

12. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Copolymerisation um eine Fällungspolymerisation, bevorzugt in tert.-Butanol, handelt.

5 13. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich dabei um ein Suspensionskonzentrat handelt.

10 14. Suspensionskonzentrat nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt, bezogen auf die fertige Formulierung, 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 45 Gew.-%, beträgt.

15 15. Suspensionskonzentrat nach Anspruch 13 und/oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Polymere, bezogen auf die fertige Formulierung, 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-%, beträgt.

16. Suspensionskonzentrat nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens ein Dispergiermittel enthält.

20

17. Suspensionskonzentrat nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass es als Dispergiermittel Phosphorsäureester und -salze von Fettalkoholen und Fettalkoholalkoxylaten, bevorzugt Poly(arylalkyl)phenolpolyethylenglykol-phosphorsäureester und Tristyrylpolyglykoetherphosphate;
25 Carbomethoxycellulose; Methylcellulose; Stärke; Alginate; sulfonierte Naphthalin-Formaldehyd-Kondensate; Lignosulfonate; Polyvinylpyrrolidon und/oder Polyvinylalkohol enthält.

30 18. Suspensionskonzentrat nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass es, bezogen auf das fertige Suspensionskonzentrat, 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, an Dispergiermitteln und 0,01 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt 0,025 bis 1 Gew.-%, an Polymeren enthält.

19. Suspensionskonzentrat nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Pestiziden, bezogen auf das fertige Suspensionskonzentrat, 10 – 90 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 50 Gew.-%, beträgt.

5

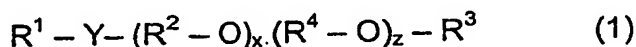
20. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein in Wasser schwerlösliches Pestizid enthält.

10 21. Pflanzenschutzformulierung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein in Wasser schwerlösliches Pestizid und mindestens ein in Wasser leichtlösliches Pestizid enthält.

22. Verwendung von Polymeren, herstellbar durch radikalische

15 Copolymerisation von

- A) Acrylamidopropylmethylsulfonsäure (AMPS) und/oder deren Salzen;
- B) einem oder mehreren Makromonomeren gemäß Formel (1)



20

worin

R^1 für einen Vinyl-, Allyl-, Acryl-, Methacryl-, Senecioyl- oder Crotonylrest;

R^2 und R^4 unabhängig voneinander für (C_2-C_4) -Alkylen,

25

x und z unabhängig voneinander für eine ganze Zahl zwischen 0 und 500, mit $x+z$ größer oder gleich 1;

Y für O, S, PH oder NH, bevorzugt O; und

R^3 für Wasserstoff oder einen gesättigten oder ungesättigten linearen oder verzweigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen (C_1-C_{100}) -Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt (C_1-C_{30}) -Kohlenwasserstoffrest, steht,

30

und

- C) optional einem oder mehreren weiteren mindestens einfach oder mehrfach olefinisch ungesättigten Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel-, Phosphor-, Chlor- und/oder Fluor-haltigen Comonomeren,
zur Erhöhung der Suspensibilität von Pflanzenschutzformulierungen, die in Form
5 von Suspensionen vorliegen.

23. Verwendung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Pflanzenschutzformulierungen um Suspensionskonzentrate handelt.